

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-280864

(43) 公開日 平成4年(1992)10月6日

(51) Int.Cl.¹ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 C 0 4 B 35/48 Z 7310-4G
 A 6 1 C 7/14
 7/28

9163-4C

A 6 1 C 7/00

B

審査請求 未請求 請求項の数5(全9頁)

(21) 出願番号 特願平3-40250

(22) 出願日 平成3年(1991)3月6日

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 吉田 昌弘

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(72) 発明者 木村 信夫

東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 幹男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 象牙色ジルコニア焼結体及びその用途

(57) 【要約】

【目的】 靱性、機械的強度が高く、審美性が高い象牙色ジルコニア焼結体、その製造方法および歯列矯正用ブラケットとしての用途を提供する。

【構成】 象牙色ジルコニア焼結体は、安定化剤を含む ZrO_2 を主成分とし、この安定化剤含有 ZrO_2 に対し、 Er_2O_3 を0.05～1.0モル％、 Pr_2O_3 を0.0001～0.05モル％、 Fe_2O_3 を0.0001～0.3モル％、 ZnO を0.05～0.3モル％含有させたことを特徴とする。このジルコニア焼結体は、(A) ジルコニア化合物、焼成後安定化剤となる化合物、エルビウム化合物およびプラセオジウム化合物を含む溶液から得られた粉末を仮焼した後、鉄化合物および亜鉛化合物を添加混合して、成形、焼結することにより、または (B) 安定化剤を含むジルコニア粉末にエルビウム化合物、プラセオジウム化合物、鉄化合物および亜鉛化合物を、前3者の化合物は溶液の状態で添加混合して、成形、焼結することにより得られる。このジルコニア焼結体は、歯列矯正用ブラケットとして用いられる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 安定化剤を含む ZrO_2 を主成分とし、この安定化剤含有 ZrO_2 に対し、 Er_2O_3 を0.05～1.0モル％、 Pr_2O_3 を0.0001～0.05モル％、 Fe_2O_3 を0.0001～0.3モル％、 ZnO を0.05～0.3モル％含有させたことを特徴とする象牙色ジルコニア焼結体。

【請求項2】 ジルコニア化合物、焼成後安定化剤となる化合物、エルビウム化合物およびプラセオジウム化合物を含む溶液から得られた粉末を仮焼した後、鉄化合物および亜鉛化合物を添加混合して、成形、焼結することを特徴とする請求項1に記載の象牙色ジルコニア焼結体の製造方法。

【請求項3】 安定化剤を含むジルコニア粉末にエルビウム化合物、プラセオジウム化合物、鉄化合物および亜鉛化合物を、前2者の化合物は溶液の状態で添加混合して、成形、焼結することを特徴とする請求項1に記載の象牙色ジルコニア焼結体の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載の象牙色ジルコニア焼結体を材料とすることを特徴とする歯列矯正用ブラケット。

【請求項5】 表面にピッカース硬さ100～700kg/mm²の材料からなる厚さ50～300μmの被膜層を設けた請求項4に記載の歯列矯正用ブラケット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、象牙色ジルコニア焼結体、その製造方法および歯列矯正用ブラケットとしての用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジルコニア焼結体、特に正方晶ジルコニア焼結体はその高い強度と鏡面研磨後の表面光沢の美しさから刃物などの家庭用品やゴルフシューズ、スパイクなどのスポーツ用品への応用が進んでいるが、印鑑、アクセサリ、時計の枠や文字盤、眼鏡のフレームなどの象牙代替材への応用も広がりを見せている。こうした広がる用途に対応するためには、各種の色をもったカラージルコニアが要望されている。特に象牙代替材の場合、天然の象牙により近い色が好まれるが、こうした色のジルコニアは報告されていない。

【0003】 一方、歯列矯正の際に用いられるブラケットの材料として、従来、ステンレス鋼が用いられている。その理由は、各歯に接着したブラケットは歯列矯正の際、金属製ワイヤー等で強く引っ張られるため、破折、欠けを生じないように高強度、高靱性であることが必要とされるが、ステンレス鋼はこの条件を満足するからである。しかしステンレス鋼は金属光沢を有し色彩的に目立ち審美性に欠けるという欠点があった。そこで、この欠点を解決するものとして、特開昭64-25847号公報には単結晶アルミナを使用した歯列矯正用ブラ

2

ケットが開示されている。又、特開昭64-46451号公報にはイットリアを含有する単結晶ジルコニアを使用した歯列矯正用ブラケットが開示されている。さらに、特開昭64-52448号公報には酸化マグネシウムと酸化アルミニウムとから成るスピネル型結晶を有するセラミックスを使用した歯列矯正用ブラケットが開示されている。さらに特開平2-21857号公報には、イットリアなどで部分安定化されたジルコニアに酸化鉄、酸化マンガンまたは酸化ニッケルまたはこれらの混合物を含有させた歯列矯正用ブラケットが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記特開昭64-25847号公報に記載の単結晶アルミナは、透明性には優れているので審美性は良いが、加工コストが高く、またその強度に方向性があり、靱性が低いので、割れたり、欠けたりし易く、破壊面がガラス状に鋭利になるという欠点がある。また前記特開昭64-46451号公報に記載のイットリアを含有する単結晶ジルコニア及び前記特開昭64-52448号公報に記載のスピネル型結晶セラミックスは透明性があり、審美性に優れているが、機械的強度が低く破折のおそれがあるという欠点がある。また特開平2-21857号公報に記載の酸化鉄などの遷移金属酸化物を含有する部分安定化ジルコニアは、種々の色を出すことが可能であるが、象牙色を得ることができない。また、この部分安定化ジルコニアを歯に装着した場合、透光性に乏しいため審美性が充分あるとはいえないものであった。したがって、本発明の目的は、靱性、機械的強度が高く、審美性が高い象牙色ジルコニア焼結体、その製造方法および歯列矯正用ブラケットとしての用途を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであり、本発明のジルコニア焼結体は、安定化剤を含む ZrO_2 を主成分とし、この安定化剤含有 ZrO_2 に対し、 Er_2O_3 を0.05～1.0モル％、 Pr_2O_3 を0.0001～0.05モル％、 Fe_2O_3 を0.0001～0.3モル％、 ZnO を0.05～0.3モル％含有させたことを特徴とするものである。

【0006】 また上記の組成を有するジルコニア焼結体を製造するための本発明の方法は、下記の方法(A)または(B)からなる。

【0007】 方法(A)

ジルコニア化合物、焼成後安定化剤となる化合物、エルビウム化合物およびプラセオジウム化合物を含む溶液から得られた粉末を仮焼した後、鉄化合物および亜鉛化合物を添加混合して、成形、焼結する。

【0008】 方法(B)

安定化剤を含むジルコニア粉末にエルビウム化合物、プ

ジルコニア焼結体の用途に応じて所定形状の成形体を得る。次にこの成形体の焼結は、次のような条件で行なわれる。焼結温度は、粉末の比表面積や成形圧力により異なるが、通常比表面積 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末で、成形圧力が静水圧 2 t/cm^2 の場合は $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ の焼結温度にすることにより、そして比表面積 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末で、成形圧力が同一の場合は $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ の焼結温度にすることにより理論密度の98%以上の焼結体を得られる。この焼結温度は市販ジルコニア粉末（比表面積 $10 \sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ）の焼結温度（ $1450 \sim 1500^\circ\text{C}$ ）に比べて $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 低い温度である。焼結時間は、0.5～10時間である。

【0023】このようにして得られたジルコニア焼結体の曲げ強度は、市販ジルコニア焼結体（ Y_2O_3 含量3モル%品）と同等かそれ以上の強度を示す。また得られたジルコニア焼結体は高靱性を示す。さらに得られたジルコニア焼結体は、象牙色を有し、審美性に優れているので、印鑑、アクセサリ、時計の枠や文字盤、眼鏡のフレームなどの象牙代替材として用いられる。さらに歯列矯正用ブラケットとしても用いられるが、この点については後に詳述する。

【0024】方法(B)

方法(B)は、予め調製した安定化剤含有ジルコニア粉末に、エルビウム化合物、プラセオジウム化合物、鉄化合物および亜鉛化合物を、前2者の化合物は溶液の状態で添加混合して、成形、焼結することによりジルコニア焼結体を得るものである。この方法(B)において用いられる安定化剤含有ジルコニア粉末は、 ZrOCl_2 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZrOSO_4 、 $\text{ZrO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ などの焼成後ジルコニアになる化合物と、 YCl_3 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 CeCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ などの焼成後安定化剤（ Y_2O_3 、 CeO_2 、 CaO 、 MgO など）となる化合物とを含む溶液に、共沈法、蒸発乾固法、しゅう酸塩法、加水分解法などの処理を施した後、得られた固体粉を乾燥し、次いで仮焼することにより得られる。

【0025】この安定化剤含有ジルコニア粉末に添加、混合されるエルビウム化合物およびプラセオジウム化合物は、焼成後 Er_2O_3 および Pr_2O_3 となって着色剤として働くものである。これらの化合物は、安定化剤含有ジルコニア粉末への添加、混合時に溶液の状態である必要があるため、前記方法(A)で用いたと同一の可溶性化合物が用いられる。一方、鉄化合物および亜鉛化合物は、安定化剤含有ジルコニア粉末への添加、混合時に溶液の状態である必要が必ずしもないので、方法(A)で用いたと同一の可溶性化合物および不溶性化合物が用いられる。成形、焼結も前記方法(A)で用いたと同一の法が採用され、目的とするジルコニア焼結体

が得られる。この方法(B)で得られたジルコニア焼結体は、方法(A)で得られたものと同様に、市販ジルコニア焼結体（ Y_2O_3 含量3モル%品）と同等またはそれ以上の曲げ強度を示し、また高靱性を示す。このようにして得られたジルコニア焼結体の成分分析は化学分析及び原子吸光分析を用いることにより行なうことができる。そして象牙色を有することから象牙代替材として用いられる。さらに、次に述べるように歯列矯正用ブラケットとしても用いられる。

【0026】次に本発明の歯列矯正用ブラケットについて説明する。本発明の歯列矯正用ブラケットは、上述のように安定化剤を含む ZrO_2 を主成分とし、この安定化剤含有 ZrO_2 に対して Er_2O_3 を0.05～1.0モル%、 Pr_2O_3 を0.0001～0.05モル%、 Fe_2O_3 を0.0001～0.3モル%、 ZnO を0.05～0.3モル%含むジルコニア焼結体からなるものであり、後述の実施例からも明らかなように、審美性に優れ、靱性、機械的強度も高いので、従来のステンレス鋼からなるブラケットや従来のセラミックスからなるブラケットに比べ優れている。

【0027】本発明の歯列矯正用ブラケットを構成するジルコニア焼結体の硬さはビッカース硬さで $900 \sim 1250 \text{ kg/mm}^2$ でありアルミナに比べてかなり軟らかいが、患者によってはブラケットが対合歯と接触し、歯質、歯並びの関係で対合歯を摩耗させる可能性があるため、天然歯よりも軟らかいあるいは天然歯の硬さに近い硬さ（実質的にはビッカース硬さ $100 \sim 700 \text{ kg/mm}^2$ ）の材料からなる被覆層を設けることにより、上記摩耗を防ぐことができる。この被覆層の厚さは $50 \mu\text{m}$ 未満であると被覆層が磨滅してしまい、 $300 \mu\text{m}$ を超えるとブラケット焼結体との剥離などの不都合が生ずるので、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ が良い。被覆層としてはエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等の高分子樹脂を単独或いはアルミナ、マグネシア、シリカ等の無機材料粉末フィラーを混入したもの、マイカ微結晶を析出した結晶化ガラスなどが用いられ、直接或いは接着剤によりジルコニア焼結体に被覆される。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。

実施例1-1～1-5

ZrOCl_2 、 YCl_3 、 ErCl_3 及び PrCl_3 の水溶液を pH を1.0に維持したアンモニア水中に滴下して生成した共沈物をろ過、水洗、アルコール洗浄した後、 110°C で乾燥した。得られた乾燥粉を 1000°C で3時間仮焼して比表面積約 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末を得た。この仮焼粉末に酢酸亜鉛ならび硝酸鉄のエタノール溶液を加え、約1日間ボールミル混合を行った後、スラリーを蒸発乾固して原料粉末を得た。次に上記原料粉末を射出成形法によってブラケット形状及び物性測定用試験片

7

形状に成形、脱脂した後、電気炉中で10.0℃/時の昇温速度で1300℃まで昇温し、その温度に3時間保持して、500℃/時の速度で600℃まで冷却し、その後、炉内で室温まで冷却した。

【0029】各種添加剤の量を変え、実施例1-1~1-5の焼結体を得た。表1に物性測定用試験片の曲げ強度(JIS R 1601)、破壊靱性 K_{Ic} (荷重30kgのピッカース圧痕によるIM(インデンテーション・マイクロフラクチャー)法)を測定した結果を示した。これら実施例の焼結体は105~115kg/mm²という高い曲げ強度と6.5~8.7MPa^{1/2}という高い K_{Ic} を示した。

8

【0030】又、ブラケット形状焼結体をバレル研磨することにより、透孔性で光沢があり、表1に示すように象牙色の天然歯に似た色調のブラケットが得られた。

【0031】比較例1-1~1-4

各種添加物の量を本発明の範囲外とした以外は実施例1と同様の方法により得た焼結体の物性値を表1に示す。表1より曲げ強度が7.2~100kg/mm²と低く、 K_{Ic} も5.0~6.0MPa^{1/2}と低かった。また色調も不満足なものであった。

【0032】

【表1】

表 1

| 試料名 | 組成 (モル%) | | | | | 焼結温度 (°C) | 焼結密度 (g/cm ³) | 曲げ強度 (kg/mm ²) | K _{IC} (MPa ^{1/2}) | 色 |
|---------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-----|--------------|------------------------------|-------------------------------|--|------|
| | Y ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | Pr ₆ O ₁₁ | Fe ₂ O ₃ | ZnO | | | | | |
| 実施例 1-1 | 1.5 | 1.0 | 0.001 | 0.001 | 0.3 | 1300 | 6.14 | 105 | 8.5 | 象牙色 |
| 1-2 | 2.0 | 0.5 | 0.002 | 0.005 | 0.2 | 1300 | 6.08 | 108 | 7.5 | 象牙色 |
| 1-3 | 2.6 | 0.1 | 0.002 | 0.01 | 0.5 | 1300 | 6.05 | 110 | 8.7 | 象牙色 |
| 1-4 | 2.0 | 0.5 | 0.01 | 0.005 | 0.1 | 1300 | 6.08 | 115 | 8.7 | 象牙色 |
| 1-5 | 1.5 | 1.0 | 0.002 | 0.1 | 0.2 | 1300 | 6.12 | 108 | 7.9 | 象牙色 |
| 比較例 1-1 | 1.5 | 2.0 | 0.001 | 0.001 | 0.3 | 1300 | 6.08 | 72 | 5.1 | ピンク色 |
| 1-2 | 2.0 | 0.5 | 0.1 | 0.001 | 0.2 | 1300 | 6.05 | 100 | 6.0 | 黄色 |
| 1-3 | 2.6 | 1.0 | 0.001 | 0.5 | 0.3 | 1300 | 6.10 | 78 | 5.0 | 濃茶色 |
| 1-4 | 2.0 | 0.5 | 0.001 | 0.001 | 0.8 | 1300 | 6.02 | 72 | 5.0 | 象牙色 |

【0033】実施例 2-1~2-4

ZrOCl₂ 及び YCl₃ の水溶液を pH を 1.0 に維持したアンモニア水中に滴下して生成した共沈物をろ過、水洗、アルコール洗浄した後、110℃で乾燥した。得られた乾燥粉を 1000℃で 3 時間仮焼して比表面積約

6 m²/g の粉末を得た。この粉末に酢酸エルビウム、酢酸プラセオジウム、酢酸ネオジム、炭酸亜鉛、酸化鉄を加え、約 1 日間ボールミル混合を行った後、スラリーを蒸発乾燥して混合粉末を得た。次にこの混合粉末を 2.0 t/cm² の静水圧でラバープレス法によって成形し

11

た後、電気炉中で100℃/時の昇温速度で1300℃まで昇温し、その温度に3時間保持して焼結し、500℃/時の速度で600℃まで冷却し、その後、室温まで炉内で冷却した。

【0034】この焼結体をブラケット形状及び物性測定用試験片に研削加工し、1300℃で30分HIP処理した。

【0035】各種添加剤の量を変え、実施例2-1~2-4の焼結体を得た。表2に示すように得られた焼結体の曲げ強度は98~105kg/mm²と高く、破壊靱性K_{IC}も6.1~7.2MPa^{1/2}と高かった。

【0036】又、ブラケット形状焼結体をパレル研磨することにより、透光性で光沢があり、表1に示すように象牙色の天然歯に似た色調のブラケットを得ることができた。

【0037】比較例2-1~2-3

12

各種添加物の量を本発明の範囲外とした以外は、実施例2と同様の方法により得た焼結体の物性値を表2に示す。表2より比較例2-1および2-3の焼結体は、曲げ強度が7.2及び7.8kg/mm²と低く、破壊靱性も4.8及び5.1MPa^{1/2}と低かった。また比較例2-1~2-3の焼結体のいずれも色調が不満足であった。

【0038】比較例3-1, 3-2

酢酸エルビウム溶液及び酢酸プラセオジウムの溶液の代わりに酸化エルビウム懸濁液（比較例3-1）及び酸化プラセオジウム懸濁液（比較例3-2）を使用した以外は実施例2と同様の方法で得た焼結体の物性値を表2に示す。表2より、これらの焼結体は、曲げ強度、破壊靱性K_{IC}および色調ともに劣っていた。

【0039】

【表2】

表 2

| 試料名 | 組成 (モル%) | | | | | 焼結温度 (°C) | 焼結密度 (g/cm ³) | 曲げ強度 (kg/mm ²) | K _{IC} (MPa ^{1/2}) | 色 |
|--------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|------|--------------|------------------------------|-------------------------------|--|-----|
| | Y ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | Pr ₆ O ₁₁ | Fe ₂ O ₃ | ZnO | | | | | |
| 実施例2-1 | 1.5 | 1.0 | 0.0001 | 0.02 | 0.3 | 1300 | 6.12 | 102 | 6.2 | 象牙色 |
| 2-2 | 2.0 | 0.5 | 0.02 | 0.01 | 0.2 | 1300 | 6.10 | 100 | 7.2 | 象牙色 |
| 2-3 | 2.6 | 0.01 | 0.03 | 0.2 | 0.05 | 1300 | 6.02 | 98 | 6.1 | 象牙色 |
| 2-4 | 2.0 | 0.3 | 0.001 | 0.01 | 0.1 | 1300 | 6.04 | 105 | 6.3 | 象牙色 |
| 比較例2-1 | 1.5 | 2.0 | 0.0001 | 0.02 | 0.3 | 1300 | 5.98 | 72 | 4.8 | 緑色 |
| 2-2 | 2.0 | 0.5 | 0.08 | 0.01 | 0.3 | 1300 | 6.02 | 103 | 6.2 | 緑色 |
| 2-3 | 2.6 | 0.5 | 0.001 | 0.5 | 0.3 | 1300 | 6.02 | 78 | 5.1 | 茶色 |
| 比較例3-1 | 1.5 | 1.0 | 0.0001 | 0.02 | 0.3 | 1300 | 5.70 | 58 | 4.0 | 緑色 |
| 3-2 | 2.0 | 0.5 | 0.02 | 0.01 | 0.2 | 1300 | 5.92 | 68 | 4.7 | 緑色 |

【0040】実施例3

実施例1によって作製されたブラケットおよび物性測定用試験片を、実施例1によって作製したジルコニア原料粉末を10wt%分散した液状の市販ポリウレタン樹脂（日本ポリウレタン社製RU-39）にディップコート

して硬化して、表面に厚さ120μm、ビッカース硬さ150kg/mm²の被膜層を形成し、天然歯の摩耗を防ぐ、光沢のあるブラケットを作製した。被膜層形成による材料の強度、靱性の変化はなかった。

【0041】

【発明の効果】本発明のシリコニア焼結体は、機械的強度、靱性が高く、色調が鮮明な象牙色シリコニア焼結体であるので印鑑、装飾用品、娯楽用品、文房具、時計部品、歯列矯正用ブラケット等幅広い用途が期待できる。

【0042】特に歯列矯正用ブラケットに使用した場合、色調が天然歯に近く、透明感もあるので審美性に優れ、必要に応じて被覆層も形成でき対合歯の摩耗を防ぐことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡村 博道

東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日

本曹澤株式会社内